


**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

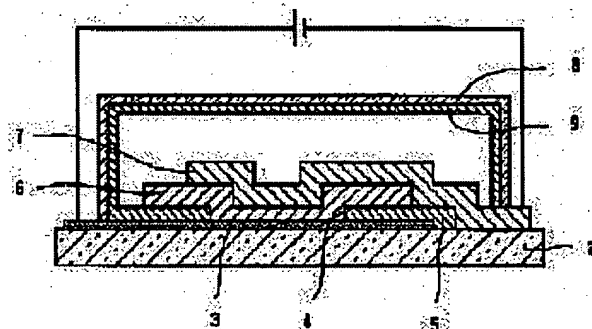
**Patent number:** JP11283752  
**Publication date:** 1999-10-15  
**Inventor:** TSURUOKA YOSHIHISA; OGAWA YUKIO; TAKAHASHI HISAMITSU; FUKUDA TATSUO  
**Applicant:** FUTABA CORP  
**Classification:**  
- **International:** H05B33/22; C09K9/02; G09F9/30; H05B33/04; H05B33/10; H05B33/14  
- **European:**  
**Application number:** JP19980082165 19980327  
**Priority number(s):**

Also published as:

 JP11283752 (A)**Abstract of JP11283752**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL element where occurrence of non-luminescent parts (dark spots, DS) caused by H<sub>2</sub>O, etc., is suppressed, and which has practically sufficient durability.

**SOLUTION:** This organic EL element 1 has a light transmitting positive electrode substrate 2, a light transmitting positive electrode conductor 3, an insulating layer 5 having an aperture 4, an organic layer 6 including a luminescent layer, and a negative electrode conductor 7. The insulating layer 5 is made of a silicon nitride compound being a hydrophobic inorganic material such as SiN, Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and SiON. The upper surface side of the positive electrode substrate 2 is sealed by a box container part 8 opening downward. The positive electrode conductor 3 and the negative electrode conductor 7 air-tightly perforate the sealed part of the container part 8 and the positive electrode substrate 2, and are led out. An insulating layer 9 made of the silicon nitride compound is formed on the internal surface of the container part 8. Most of the internal surface of the enclosing equipment is covered with the silicon nitride compound, thereby the device obtains the constitution where emission of H<sub>2</sub>O is suppressed. Consequently, the DS does not occur in the organic layer 6.



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283752

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

| (51) Int.Cl. <sup>9</sup> | 識別記号  | F I           |         |
|---------------------------|-------|---------------|---------|
| H 0 5 B 33/22             |       | H 0 5 B 33/22 | Z       |
| C 0 9 K 9/02              |       | C 0 9 K 9/02  | A       |
| G 0 9 F 9/30              | 3 6 5 | G 0 9 F 9/30  | 3 6 5 D |
| H 0 5 B 33/04             |       | H 0 5 B 33/04 |         |
| 33/10                     |       | 33/10         |         |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

|           |                    |          |  |
|-----------|--------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-82165        | (71) 出願人 | 000201814<br>双葉電子工業株式会社<br>千葉県茂原市大芝629 |
| (22) 出願日  | 平成10年(1998) 3 月27日 | (72) 発明者 | 鶴岡 誠久<br>千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式<br>会社内   |
|           |                    | (72) 発明者 | 小川 行雄<br>千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式<br>会社内   |
|           |                    | (72) 発明者 | 高橋 尚光<br>千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式<br>会社内   |
|           |                    | (74) 代理人 | 弁理士 西村 教光                              |

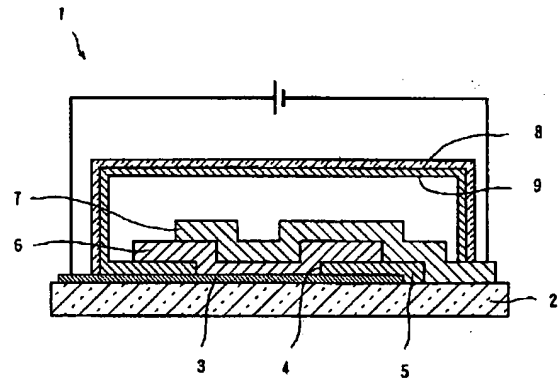
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】  $H_2 O$  等に起因する非発光部（ダークスポット、DS）の発生が少なく、実用的に十分な耐久性を有する有機EL素子を提供する。

【解決手段】 有機EL素子1は、透光性の陽極基板2と、透光性の陽極導体3と、開口部4を備えた絶縁層5と、発光層を含む有機層6と、陰極導体7を有している。絶縁層6は、疎水性無機材料である  $SiN$ 、 $Si_2N_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiON$  等の窒化珪素化合物からなる。陽極基板2の上面側には、下面が開口した箱形の容器部8が封着される。陽極導体3と陰極導体7は、容器部8と陽極基板2の封止部を気密に貫通して外部に導出される。容器部8の内面には、前記窒化珪素化合物の絶縁層9が形成されている。外囲器の内面のほとんどが窒化珪素化合物で覆われたので、 $H_2 O$  放出の少ない構成になった。このため有機層にDSが発生しない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である一対の電極の間に発光層を含む有機層が設けられ、前記一対の電極の一方と前記有機層との間には絶縁層が設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 透光性の陽極基板と、前記陽極基板の上に形成された透光性の陽極導体と、前記陽極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陽極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陰極導体とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記陽極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陰極導体を覆って前記陽極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆ったことを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 陰極基板と、前記陰極基板の上に形成された陰極導体と、前記陰極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陰極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陽極導体とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記陰極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陽極導体を覆って前記陰極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆ったことを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記窒化珪素化合物が、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ からなる群から選択された請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記窒化珪素化合物がプラズマCVD法で成膜された $\text{SiN}$ である請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも呼ぶ）に係り、特に耐久性に優れた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、電子注入電極と正孔注入電極の間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して表示を行う表示素子である。電子注入電極と正孔注入電極の間には、前述のように蛍光性有機化合物を含む薄膜である発光層が少なくとも設けられているが、その他に有機又は無機の正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等の各層が必要に応じて形成されている。

【0003】 前記有機EL素子の基本構成の一つを図6に示した。この有機EL素子は、ガラス製の基板100上の陽極101にITO(Indium Tin Oxide)、正孔輸送層102としてトリフェニルアミン誘導体(Diamine)、有機発光層103としてトリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)( $\text{Alq}_3$ )、陰極104としてマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは50nm程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。この有機EL素子において、電子注入電極がマイナス、正孔注入電極をプラスとする10Vの直流電圧を加えると、 $1000\text{cd/m}^2$ 程度の緑色の発光が得られる。

【0004】 図7は、特開平3-274694号に記載された有機EL素子の断面図であり、この有機ELは陽極101が設けられた基板100上に陰極104を取り出す構造を有している。図7において、前述した有機EL素子の基本構造に相当する部分には図6と同一の符号を付して説明を省略する。図7においては、基板100上に陰極104の取り出し電極105が形成されており、陽極101と取り出し電極105の一部を覆って絶縁層106が形成されている。絶縁層106の一部には、発光を取り出すための開口107と、取り出し電極105と陰極104を接続するためのスルーホール108が形成されている。陰極104は、このスルーホール108にまで延設されて前記取り出し電極105と接続されている。この構造によれば、カソード蒸着マスクのずれに対して余裕があり、微細な表示パターンを形成できるものとされている。そして、前記絶縁層は有機物であるフォトレジストから構成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 有機EL素子の最大の課題は耐久性の改善である。その中でも、ダークスポット（以下DSと略す。）と呼ばれる非発光部の発生と成長が最も大きな問題になっている。DSが肉眼で確認可能な $50\mu\text{m}$ 以上の大きになると、その素子は実用上問題となる。肉眼で確認できない例えば $10\mu\text{m}$ 以下の大きさでも、用途がプリンタヘッド等であれば、やはり問題となってしまう。DSの原因としては、水分や酸素の影響が最も大きいとされ、特に水分は極めて微量でも大きな影響を及ぼす。このため、使用する有機材料を精

製し、成膜時の真空度を十分なものとし、素子を容器内に完全に封止する構造を採用する等、水分を極力取り除くための工夫を行っている。ITO膜の表面についても、ホール注入層を形成する前にはプラズマ処理やUVオゾン洗浄等によってITO表面を極めて清浄な状態にする必要があるが、隣接する絶縁層が有機物であり、これらの処理によって分解してしまうため、ITOの表面を清浄な状態にすることはできなかった。

【0006】また、無機の絶縁材料においても、 $\text{SiO}_x$ のように水分を吸着し、後に放出するものが多く存在し、DSの原因になる場合があった。

【0007】また、素子を容器内に封止する構造はDS対策としては不可欠であるが、基板に封着する封止用の容器となるキャップは、一般にガラス材料や金属材料で構成されていた。しかし、これらの材料の表面に吸着した $\text{H}_2\text{O}$ が後に放出される可能性があることが判明したが、従来は何らの対策もとられていなかった。

【0008】本発明は、 $\text{H}_2\text{O}$ 等に起因するDSの発生が少なく、実用的に十分な耐久性を有する有機EL素子を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一方が透明である一対の電極の間に発光層を含む有機層が設けられ、前記一対の電極の一方と前記有機層との間には絶縁層が設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴としている。

【0010】請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、透光性の陽極基板と、前記陽極基板の上に形成された透光性の陽極導体と、前記陽極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陽極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陰極導体とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴としている。

【0011】請求項3に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陰極導体を覆って前記陽極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆ったことを特徴としている。

【0012】請求項4に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極基板と、前記陰極基板の上に形成された陰極導体と、前記陰極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陰極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陽極導体と

を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴としている。

【0013】請求項5に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陰極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陽極導体を覆って前記陰極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆ったことを特徴としている。

【0014】請求項6に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記窒化珪素化合物が、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ からなる群から選択されたことを特徴としている。

【0015】請求項7に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記窒化珪素化合物がプラズマCVD法で成膜された $\text{SiN}$ であることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】本例の有機EL素子は、電極と有機層との間に設けられた絶縁層を構成する材料として、水分の吸着、放出の極めて小さい疎水性無機材料を採用した。本発明者等の実験によれば、この疎水性無機材料としては、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 等の窒化珪素化合物が好適である。 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiN}$ の放出ガス特性を調べた前記実験の結果について従来の絶縁材料と比較しながら図1～図3を参照して説明する。

【0017】図1～図3に結果を示した実験は、サンプルのガス放出特性、即ちサンプルから放出されるガス量と温度の関係を示すものであり、質量固定分析によって行われる。図1は、 $\text{SiON}$ からの放出ガス特性を示している。このグラフから分かるように、質量番号18の $\text{H}_2\text{O}$ の放出は極めて少ない。この値は、後述するように、従来絶縁材料として使用されていた $\text{SiO}$ の $\text{H}_2\text{O}$ 放出量と比較して1桁以上少ない。また、この $\text{SiON}$ においては、質量番号28、16、17、即ち $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ が検出されている。 $\text{N}_2$ は成膜温度である310℃程度から放出が始まっていることから、膜中において他の分子と結合しない状態で存在していると考えられる。 $\text{NH}_3$ は成膜温度である310℃から放出が確認されるが、圧倒的に600℃から放出量が増加している。成膜時に $\text{NH}_3$ としてではなく、 $\text{Si}$ と結合した状態で存在すると考えられる。これは、FT-IPによる分析結果とも一致する。

【0018】図2は、 $\text{SiN}$ からの放出ガス特性を示している。放出が確認されるのは、質量番号2の $\text{H}_2$ である。圧力変動特性とも相関が見られる。質量番号18の

H<sub>2</sub>Oの放出は極めて少ない。質量番号16のNH<sub>3</sub>も少ない。これらH<sub>2</sub>OとNH<sub>3</sub>は装置のバックグラウンドと考えられる。表面吸着及び膜中に存在する熱的に不安定な分子は前記H<sub>2</sub>以外にはほとんどなく、緻密な膜構造であると考えられる。

【0019】図3は、従来絶縁層として用いられているSiOからの放出ガス特性を示している。このグラフから分かるように、SiOからは質量番号18、2、16のH<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>が多く放出されている。特にH<sub>2</sub>Oの放出量は、温度によっては図1及び図2に示した本例の物質の10倍以上にもなる。

【0020】このように、有機EL素子において、疎水性無機材料であるSiN、Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiON等の窒化珪素化合物を用いて絶縁層を形成すれば、外囲器内におけるH<sub>2</sub>Oの発生が極めて少ないので、DSの発生を抑制することができる。これによってホール注入層を形成する前にITOの表面をAr、O<sub>2</sub>、Air等のプラズマ洗浄又はUVオゾン洗浄等によって極めて清浄にすることができると同時に、水分吸着による有機層への影響を抑えることができ、DSの発生を防止することができる。

【0021】次に図4及び図5を参照して実際の素子構造をさらに具体的に説明する。図4に示す有機EL素子1は、透光性の陽極基板2を有している。陽極基板2の上面には、透光性の陽極導体3が形成されている。陽極導体3の上には、所定パターンの開口部4を備えた絶縁層5が形成されている。この絶縁層5は、前述した窒化珪素化合物で形成してある。絶縁層5の上と開口部4内の陽極導体3上には、発光層を含む有機層6が形成されている。有機層6の上には陰極導体7が形成され、陰極導体7の一端部は陽極基板2上に導出されている。そして、陽極基板2の上面側には、下面が開口した箱形の容器部8（封止用キャップ）が封着されている。即ち、容器部8は、陽極導体3と絶縁層5と有機層6と陰極導体7を覆って陽極基板2の上に気密状態で取り付けられている。そして、陽極導体3と陰極導体7は、容器部8と陽極基板2の封止部を気密に貫通して外部に導出されている。この容器部8の内面には、前記窒化珪素化合物の絶縁層9が形成されている。その厚さは、ピンホールを生ずることなく、実用的な絶縁性が得られる10nm以上が適当である。（厚い方向には特に限定はない。）

【0022】図4の例によれば、外囲器の内面のほとんどを疎水性無機材料である窒化珪素化合物で覆ったので、外囲器（容器部8、陽極基板2）の内面側からH<sub>2</sub>Oが放出することを防止することができる。なお、絶縁層5、9は窒化珪素化合物で形成したが、少なくとも一部に窒化珪素化合物を含む材料で形成すれば、相応の効果を得られる。なお、外囲器の構成素材としては、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、ステンレス合金、アルミ合金等が例示できる。

【0023】図5に示す有機EL素子11は陰極基板12を有している。陰極基板12の上面には陰極導体13が形成されている。陰極導体13の上には所定パターンの開口部14を備えた絶縁層15が形成されている。絶縁層15の上と開口部14内の陰極導体13上には発光層を含む有機層16が設けられている。有機層16の上には陽極導体17が形成され、その一端部は陰極基板12の上に導出されている。そして、陰極基板12の上面側には、下面が開口した箱形の容器部18（封止用キャップ）が封着されている。即ち、容器部18は、陰極導体13と絶縁層15と有機層16と陽極導体17を覆って陰極基板12の上に気密状態で取り付けられている。そして、陰極導体13と陽極導体17は、容器部18と陰極基板12の封止部を気密に貫通して外部に導出されている。この容器部18の内面の一部（陰極基板12に対面する容器部18の内面18a）には、前記窒化珪素化合物の絶縁層19が形成されている。容器部18の側内周面には形成されていない。その厚さは、例えば10nm以上である。

【0024】図4及び図5に示した本例の有機EL素子1、11では、容器部8、18の内面の少なくとも一部と、基板2、12の電極3、13と有機層6、16の間の位置に、疎水性無機材料である窒化珪素化合物の層9、5、19、15が所定の厚さで形成されている。その厚さが、前述したように10nm以上にもなると、スパッタリング法等でも成膜は可能ではあるが、プラズマCVD法の方が成膜速度が速くできるので好ましい。また、特にSiNを成膜する場合にプラズマCVD法で行うと、微量ではあるが還元性ガスであるH<sub>2</sub>が放出されるので、陰極の酸化を防止する効果が得られる。これによって仕事関数の低い活性なカソードの酸化を防ぎ、仕事関数の変化を防止して安定な電子注入特性を維持することができる。なお、プラズマCVD法で成膜したSiNはRIE法でパターン化することができる。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明によれば、有機EL素子において、H<sub>2</sub>Oの吸着・放出の少ない窒化珪素化合物で絶縁層が形成されているので有機層成膜前の電極表面をプラズマ処理やUVオゾン洗浄等の手法によって極めて清浄にすることができる。また、窒化珪素化合物の絶縁層から放出されるH<sub>2</sub>Oは極めて少ない。さらに、有機EL素子に容器部をかぶせる場合には、その内表面からのH<sub>2</sub>Oの放出が問題になるが、この窒化珪素化合物の絶縁層で容器部の内表面を覆えばH<sub>2</sub>Oの放出の少ない素子構造とすることができる。このように、本発明の有機EL素子によれば、H<sub>2</sub>Oの問題が解決され、DSがほとんど発生しないという効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例におけるSiONのガス放出特性である。

【図2】本発明の実施の形態の一例におけるSiNのガス放出特性である。

【図3】従来の絶縁層に使用されていたSiO<sub>2</sub>のガス放出特性である。

【図4】本発明の実施の形態の一例である有機EL素子の断面図である。

【図5】本発明の実施の形態の他の例である有機EL素子の断面図である。

【図6】従来の有機EL素子の模式的な断面図である。

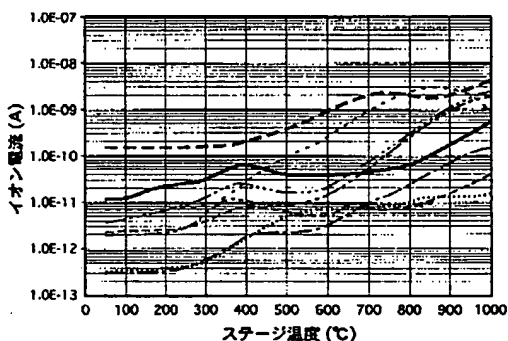
【図7】絶縁層を有する従来の有機EL素子の構造の一

例を示す断面図である。

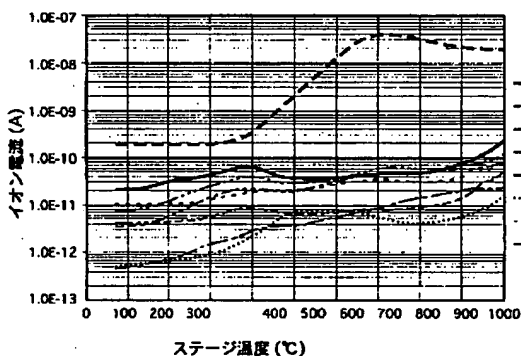
【符号の説明】

- 2 陽極基板
- 3, 17 陽極導体
- 4, 14 開口部
- 4, 9, 14, 19 絶縁層
- 6, 16 有機層
- 7, 13 陰極導体
- 1, 11 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 8, 18 容器部

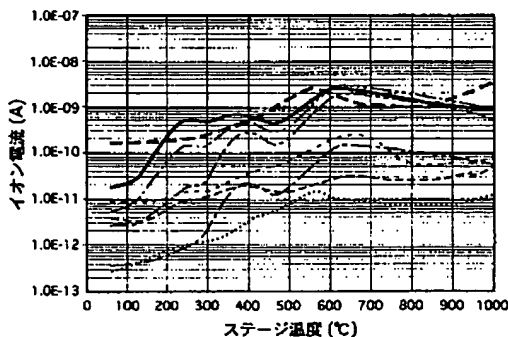
【図1】



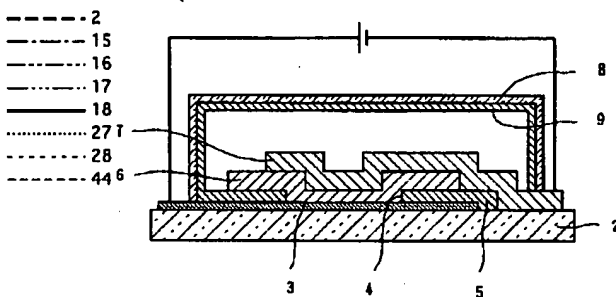
【図2】



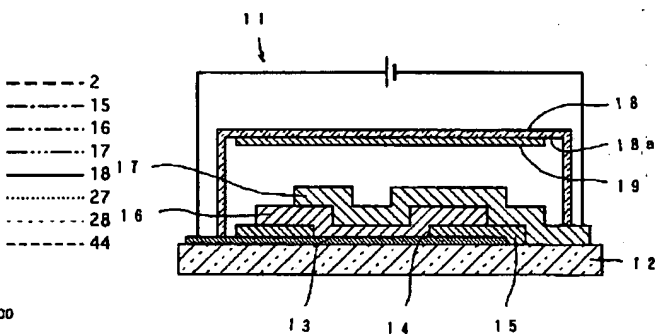
【図3】



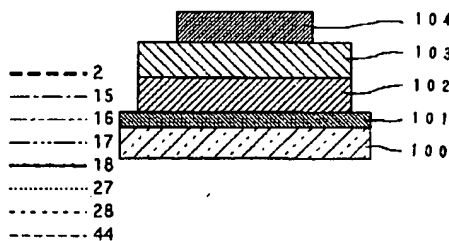
【図4】



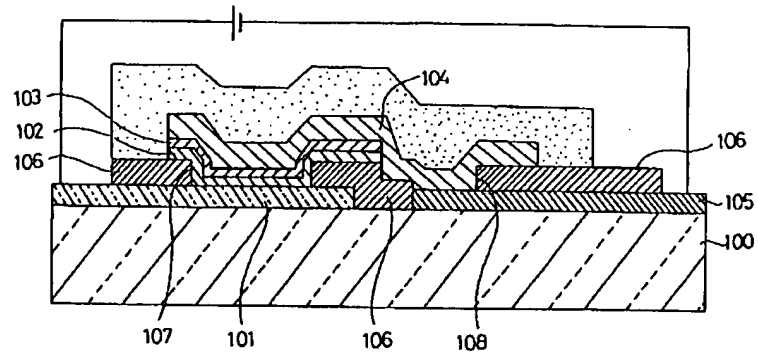
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
H 0 5 B 33/14

識別記号

F I  
H 0 5 B 33/14

A

(72) 発明者 福田 辰男  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内